

BUNDEREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP 03/14193

Rec'd PCT/PTO 17 JUN 2005

10/539613



RECEIVED	
27 FEB 2004	
WIPO	PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 31 771.6

Anmeldetag: 11. Juli 2003

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Entfernung von Schwefel-
verbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen
Gasen

IPC: B 01 D 53/86

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 11. Dezember 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Ebert

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen, dadurch gekennzeichnet, dass man molybdänhaltige Katalysatoren bei Temperaturen von (-50) bis 150°C und einem Druck von 0,1 bis 10 bar einsetzt.
2. Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man bei Temperaturen von 0 bis 80°C und einem Druck von 0,8 bis 4,5 bar arbeitet.
3. Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die molybdänhaltigen Katalysatoren 1 bis 80 Gew.-% Molybdänoxid und 2 bis 99 Gew.-% Oxide aus der Gruppe IIB, IIIB, IVB, VIB, VIII, IIIA, und IVA des Periodensystems der Elemente, die mindestens bis 250°C Feststoffe sind, enthalten.
4. Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die molybdänhaltigen Katalysatoren aus 2 bis 60 Gew.-% Molybdänoxid und 40 bis 98 Gew.-% Oxide aus der Gruppe IIB, IIIB, IVB, VIB, VIII, IIIA, und IVA des Periodensystems der Elemente, die mindestens bis 250°C Feststoffe sind, bestehen.
5. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1, 2, 3 oder 4 zur Erzeugung von schwefelfreien kohlenwasserstoffhaltigen Gasen zur Herstellung von Wasserstoff.
6. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1, 2, 3 oder 4 zur Erzeugung von schwefelfreien kohlenwasserstoffhaltigen Gasen zur Herstellung von Wasserstoff zum Betrieb einer Brennstoffzelle.
7. Molybdänhaltige Katalysatoren, die 30 bis 99,8 Gew.-% Molybdänoxid und 0,2 bis 70 Gew.-% Oxide aus der Gruppe IIB, IIIB, IVB, VIB, VIII, IIIA, und IVA des Periodensystems der Elemente, die mindestens bis 250°C Feststoffe sind, enthalten.
8. Molybdänhaltige Katalysatoren, die aus 1 bis 80 Gew.-% Molybdänoxid und 20 bis 99 Gew.-% Oxide aus der Gruppe IIB, IIIB, IVB, VIB, VIII, IIIA, und IVA des Periodensystems der Elemente, die mindestens bis 250°C Feststoffe sind, bestehen.

9. Molybdänhaltige Katalysatoren nach einem der Ansprüche 7 oder 8 für die Anwendung in einem Brennstoffzellensystem.
- 5 10. Verwendung der molybdänhaltigen Katalysatoren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen.

Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen an molybdänhaltigen Katalysatoren.

- 10 Kohlenwasserstoffhaltige Gase - wie z.B. Erdgas - enthalten in der Regel Schwefelverbindungen oder müssen aus Sicherheitsgründen mit übelriechenden Schwefelverbindungen versetzt werden. Großtechnisch wird Erdgas z.B. hydrierend entschwefelt. Dies ist jedoch nicht für jede Anwendung möglich bzw. sinnvoll.

- 15 Aus der EP-A-1 121 922 ist die adsorptive Entfernung von schwefelhaltigen, organischen Komponenten wie Sulfiden, Mercaptanen und Thiophenen aus Erdgas mit Hilfe silber-dotierter Zeolithe bei Raumtemperatur bekannt. Nachteilig ist der hohe Silbergehalt.

- 20 Aus BWK 54 (2002) Nr. 9 Seiten 62 bis 68 ist bekannt, dass bislang eine einfache Lösung für die Entfernung sämtlicher Schwefelkomponenten aus Erdgas, die für die Anwendung im Brennstoffzellenbereich störend sind, fehlt.

- 25 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den zuvor genannten Nachteilen abzuhelpen und insbesondere den Einsatz von mit Schwefelverbindungen verunreinigten kohlenwasserstoffhaltigen Gasen für Brennstoffzellen zu ermöglichen.

- 30 Demgemäß wurde ein neues und verbessertes Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man molybdänhaltige Katalysatoren bei Temperaturen von (-50) bis 150°C und einem Druck von 0,1 bis 10 bar einsetzt.

Das Verfahren kann wie folgt durchgeführt werden:

- 35 Das durch Schwefelverbindungen verunreinigte, kohlenwasserstoffhaltige Gas kann bei einer Temperatur von (-50) bis + 150°C, bevorzugt (-20) bis 80°C, besonders bevorzugt 0 bis 80°C, insbesondere 15 bis 40°C, ganz besonders bevorzugt bei Raumtemperatur und einem Druck von 0,1 bis 10 bar, bevorzugt 0,5 bis 4,5 bar, besonders bevorzugt 0,8 bis 1,5 bar, insbesondere bei Normaldruck über einen
- 40 erfindungsmäßigen, molybdänhaltigen Katalysator geleitet werden.

Als mit Schwefelverbindungen verunreinigte kohlenwasserstoffhaltige Gase eignen sich beispielsweise Erdgas, Stadtgas, Biogas und Flüssiggas (LPG), bevorzugt Erdgas und Stadtgas, besonders bevorzugt Erdgas.

5

Die verunreinigenden Schwefelverbindungen sind in der Regel COS, H₂S, CS₂ sowie Mercaptane und Disulfide und aus sicherheitstechnischen Gründen kommerziell zugesetzte übelriechende Schwefelverbindungen wie Tetrahydrothiophen, Ethylmercaptan, n-Butylmercaptan, t-Butylmercaptan oder deren Gemische.

10

Als molybdänhaltige Katalysatoren eignen sich solche Katalysatoren, die 1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 50 Gew.-% Molybdänoxid und 20 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 98 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 97 Gew.-% Oxide aus der Gruppe IIB, IIIB, IVB, VIB, VIII, IIIA, und IVA des Periodensystems der Elemente, die mindestens bis 250°C Feststoffe sind, wie z.B. die Oxide von Magnesium, Calcium, Zink, Scandium, Yttrium, Lanthan, Titan, Zirkon, Chrom, Wolfram, Eisen, Cobalt, Nickel, Bor, Aluminium, Gallium, Silicium, Germanium und Zinn, bevorzugt Magnesium, Calcium, Zink, Lanthan, Titan, Zirkon, Chrom, Eisen, Cobalt, Nickel, Aluminium und Silicium, besonders bevorzugt Magnesium, Calcium, Zink, Titan, Zirkon, Cobalt, Nickel, Aluminium und Silicium enthalten, bevorzugt daraus bestehen. Das Molybdän kann in diesen "molybdänhaltigen Katalysatoren" in jeder Oxidationsstufe, z.B. in der Oxidationsstufe +1 bis +6 oder elementar (Oxidationsstufe = 0) oder deren Gemische, bevorzugt in der Oxidationsstufe +2 oder +6 oder deren Gemische, eingesetzt werden.

15

20

25

Die molybdänhaltigen Katalysatoren können nach allgemein bekannten Verfahren hergestellt werden, wie beispielsweise durch Fällung, Tränkung, Mischen, Verkneten, Sintern, Sprühen, Sprühtrocknen, Ionenaustausch oder stromlose Abscheidung, bevorzugt durch Fällung, Tränkung, Mischen, Sintern oder Sprühtrocknen, besonders bevorzugt durch Fällung oder Tränkung, insbesondere durch Tränkung.

30

Die durch Fällung in der Regel erhaltenen Pulver molybdänhaltiger Katalysatoren können nach der Fällung und die durch Tränkung hergestellten molybdänhaltigen Katalysatoren können vor oder nach der Tränkung, ggf. mit Porenbildnern, wie Cellulose, Glycerin, Harnstoff, Ammoniumcarbonat, Ammoniumnitrat, Melamin, Kohlefasern oder deren Gemische, versetzt und mit üblichen Hilfsmitteln, wie Bindemitteln, beispielsweise Ameisensäure, Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polykieselsäure oder deren Gemische und ggf. Schmiermitteln wie Graphit, Stearinsäure, Molybdänsulfid oder deren Gemische tablettiert, verstranzt oder in jede beliebige Form gebracht und ggf. anschließend zu Splitt verarbeitet werden.

35

40

Das Molybdän in den molybdänhaltigen Katalysatoren kann vor oder nach der Formgebung bei Temperaturen von 250 bis 750°C, beispielsweise in Gegenwart von Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Distickstoffmonoxid oder deren Gemische, oder allgemein in reduzierender Gasatmosphäre teilweise oder vollständig zu metallischem Molybdän reduziert werden.

Im Zusammenhang mit einem Brennstoffzellensystem kann das erfindungsgemäße Verfahren in der Regel vorgeschaltet werden, d.h. das nach der erfindungsgemäßen Reinigung des kohlenwasserstoffhaltigen Gases, dieses zur Gewinnung von Wasserstoff verwendet werden kann, das die Brennstoffzelle speist. Dabei eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren für alle bekannten Typen von Brennstoffzellen wie PEM-Brennstoffzellen, Phosphorsauren Brennstoffzellen (PAFC), MCFC-Brennstoffzellen (Schmelzcarbonat) und Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC).

Bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens im Zusammenhang mit einer Brennstoffzelle kann es vorteilhaft sein, den verbrauchten Katalysator nicht direkt im System zu regenerieren, sondern auszutauschen und nach dem Ausbau gesondert zu regenerieren. Dies gilt insbesondere für Brennstoffzellen mit geringer Leistung.

Bei Brennstoffzellen größerer Leistungseinheiten kann es hingegen sinnvoll sein, den Katalysator zu regenerieren bzw. zumindest teilweise zu regenerieren. Hierzu können die bekannten Verfahren wie z.B. thermische Desorption bei Temperaturen >200°C oder Regeneration mittels Reduktion/Reoxidation des Katalysators ebenfalls bei höheren Temperaturen angewandt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich bevorzugt für die Anwendung im stationären Bereich, beispielsweise bei Brennstoffzellensystemen für die simultane Erzeugung von Strom und Wärme (wie Blockheizkraftwerke), bevorzugt bei der Hausenergieversorgung. Ebenso kann das Verfahren jedoch auch zur Reinigung von Kohlenwasserstoffen für Brennstoffzellen in Pkw, Lkw, Bussen oder Lokomotiven eingesetzt werden. Es ist dabei gleichgültig, ob die Brennstoffzellen lediglich zur Bordstromerzeugung oder für den Antrieb eingesetzt werden.

Beispiele

Herstellung der Katalysatoren

5 Katalysator 1

Zusammensetzung 1,5 Gew.-% CoO, 7 Gew.-% MoO₃ und 91,5 Gew.-% Al₂O₃

1981 g Aluminiumoxid (Pural® SB der Firma SASOL) und 140 g Ammoniumheptamolybdat ((NH₄)₆Mo₇O₂₄ x 4 H₂O) wurden trocken gemischt, mit einer Lösung aus 69 ml Ameisensäure (85 %) in 458 ml Wasser und anschließend mit weiteren 500 ml Wasser versetzt und geknetet. Die entstandene plastische Masse wurde bei einem Vordruck von 260 bar zu Strängen mit Länge von 3 bis 8 mm und einem Durchmesser von 1,5 mm extrudiert, 7 h bei 120°C getrocknet und anschließend 3 h bei 550°C calciniert. Die erhaltenen Stränge wurden durch Aufsprühen einer Mischung aus 102 g einer 15,9 gew.-%igen Cobaltnitrat-Lösung in 420 ml Wasser behandelt, erneut 7 h bei 120°C getrocknet und 3 h bei 550°C calciniert. Der erhaltene Katalysator hatte ein Litergewicht von 736 g/Liter, eine Schnitthärte von 12,5 N, eine BET-Oberfläche von 250 m²/g, einen Glühverlust (bei 900°C) von 1,4 Gew.-% und eine Zusammensetzung von 1,5 Gew.-% CoO, 7 Gew.-% MoO₃ und 91,5 Gew.-% Al₂O₃.

Katalysator 2

Zusammensetzung 4,5 Gew.-% CoO, 22 Gew.-% MoO₃ und 73,5 Gew.-% Al₂O₃

Analog Katalysator 1 wurden 1641 g Aluminiumoxid, 455,1 g Ammoniumheptamolybdat, 57 ml Ameisensäure (85 %) in 379 ml Wasser und zusätzlich 440 ml Wasser umgesetzt, extrudiert, getrocknet, calciniert; die erhaltenen Stränge durch Aufsprühen einer Mischung aus 356 g einer 15,9 gew.-%igen Cobaltnitratlösung in 121 ml Wasser mit einer Zwei-Phasen-Düse und Stickstoff als Verdüsungsgas auf einem drehenden, auf 160°C beheizten Teller behandelt, getrocknet und calciniert. Der erhaltene Katalysator hatte ein Litergewicht von 915 g/Liter, eine Schnitthärte von 14,7 N, eine BET-Oberfläche von 241 m²/g, einen Glühverlust (bei 900°C) von 2,7 Gew.-% und eine Zusammensetzung von 4,5 Gew.-% CoO, 22 Gew.-% MoO₃ und 73,5 Gew.-% Al₂O₃.

Katalysator 3

Zusammensetzung 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO₃, 4,4 Gew.-% SiO₂ und 77,6 Gew.-% Al₂O₃

Analog Katalysator 2 wurden 1749 g Silizium-Aluminium-Mischoxid mit einem SiO₂-Anteil von 5 Gew.-% (SIRAL® 5 der Firma SASOL) und 305,4 g Ammoniumheptamolybdat, 61 ml Ameisensäure (85 %) in 404 ml Wasser und zusätzlich 500 ml Wasser

umgesetzt, bei einem Vordruck von 171 bar extrudiert, getrocknet, calciniert; die erhaltenen Stränge durch Aufsprühen einer Mischung aus 222 g 15,9 Gew.-%iger Cobaltnitrat-Lösung in 384 ml Wasser behandelt, getrocknet und calciniert. Der erhaltene Katalysator hatte ein Litergewicht von 770 g/Liter, eine Schnitthärte von 14,8 N, eine BET-Oberfläche von 307 m²/g, einen Glühverlust (bei 900°C) von 2,2 Gew.-% und eine Zusammensetzung von 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO₃, 4,4 Gew.-% SiO₂ und 77,6 Gew.-% Al₂O₃.

Katalysator 4

Zusammensetzung 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO₃, 4,3 Gew.-% SiO₂ und 77,7 Gew.-% Al₂O₃

Analog Katalysator 2 wurden 1586 g Silizium-Aluminium-Mischoxid mit einem SiO₂-Anteil von 5 Gew.-% (SIRALOX® 5 der Firma SASOL) und 343,6 g Ammoniumheptamolybdat, 56 ml Ameisensäure (85 %) in 366 ml Wasser und zusätzlich 750 ml Wasser umgesetzt, bei einem Vordruck von 117 bar extrudiert, getrocknet, calciniert; die erhaltenen Stränge durch Aufsprühen einer Mischung aus 234 g einer 15,9 gew.-%igen Cobaltnitratlösung in 729 ml Wasser behandelt, getrocknet und calciniert. Der erhaltene Katalysator hatte ein Litergewicht von 602 g/Liter, eine Schnitthärte von 3,95 N, eine BET-Oberfläche von 265 m²/g, einen Glühverlust (bei 900 °C) von 2,6 Gew.-% und eine Zusammensetzung von 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO₃, 4,3 Gew.-% SiO₂ und 77,7 Gew.-% Al₂O₃.

Katalysator 5

Zusammensetzung 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO₃ und 82 Gew.-% Al₂O₃

Analog Katalysator 2 wurden 1581 g Aluminiumoxid (PURALOX® SCCa 5/150 der Firma SASOL), 353,3 g Ammoniumheptamolybdat, 55 ml Ameisensäure (85 %) in 365 ml Wasser und zusätzlich 750 ml Wasser umgesetzt, bei einem Vordruck von 200 bar extrudiert, getrocknet, calciniert; die erhaltenen Stränge durch Aufsprühen einer Mischung aus 233 g einer 15,9 gew.-%igen Cobaltnitratlösung in 448 ml Wasser behandelt, getrocknet und calciniert. Der erhaltene Katalysator hatte ein Litergewicht von 705 g/Liter, eine Schnitthärte von 2,65 N, eine BET-Oberfläche von 167 m²/g, einen Glühverlust (bei 900°C) von 2,8 Gew.-% und eine Zusammensetzung von 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO₃ und 82 Gew.-% Al₂O₃.

Katalysator 6

Zusammensetzung 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO₃ und 82 Gew.-% SiO₂

- 5 1360 g Siliziumdioxid-Strangträger (BASF) mit einem Durchmesser von 1,5 mm wurden durch Aufsprühen einer Mischung aus 286 g Ammoniumheptamolybdat ((NH₄)₆Mo₇O₂₄ x 4 H₂O) in 1075 ml Wasser mit einer Zwei-Phasen-Düse und Stickstoff als Verdüsungsgas in einer auf 160°C beheizten und rotierenden Trommel behandelt, 7 h bei 120 °C getrocknet und 3 h bei 550 °C calciniert.

- 10 Die erhaltenen Stränge wurden durch Aufsprühen einer Mischung aus 780 g einer 15,9 gew.-%igen Cobaltnitratlösung in 1106 ml H₂O behandelt, getrocknet und calciniert. Der erhaltene Katalysator hatte ein Litergewicht von 530 g/Liter, eine Schnitthärte von 7,88 N, eine BET-Oberfläche von 51,1 m²/g, einen Glühverlust (bei 900°C) von 6,2 Gew.-% und eine Zusammensetzung von 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO₃ und 82 Gew.-% SiO₂.

Katalysator 7

Zusammensetzung 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO₃ und 82 Gew.-% TiO₂

- 20 Analog Katalysator 6 wurden 1421 g Titandioxid-Strangträger (FINNTI® S 150 der Firma Kemira) mit einem Durchmesser von 1,5 mm durch Aufsprühen einer Mischung aus 306 g Ammoniumheptamolybdat in 785 ml Wasser behandelt, getrocknet, calciniert; die erhaltenen Stränge durch Aufsprühen einer Mischung aus 257 g einer 15,9 Gew.-% Cobaltnitratlösung behandelt, getrocknet und calciniert. Der erhaltene
- 25 Katalysator hatte ein Litergewicht von 1142 g/Liter, eine Schnitthärte von 5,0 N, eine BET-Oberfläche von 72,7 m²/g, einen Glühverlust (bei 900°C) von 6,9 Gew.-% und eine Zusammensetzung von 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO₃ und 82 Gew.-% TiO₂.

Katalysator 8

- 30 Zusammensetzung 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO₃, 15,6 Gew.-% CaO und 66,4 Gew.-% Al₂O₃

- 35 Analog Katalysator 6 wurden 1052 g Calcium-Aluminium-Mischoxid (80 Gew.-% Al₂O₃ und 20 Gew.-% CaO; 4 mm Stränge) als 1 bis 2 mm Splitt durch Aufsprühen einer Mischung aus 217 g Ammoniumheptamolybdat in 763 ml Wasser behandelt, getrocknet, calciniert; der erhaltene Splitt durch Aufsprühen einer Mischung aus 210 g einer 15,9 Gew.-% Cobaltnitratlösung in 279 ml Wasser behandelt, getrocknet und calciniert. Der erhaltene Katalysator hatte ein Litergewicht von 1134 g/Liter, eine BET-Oberfläche von 142,1 m²/g, einen Glühverlust (bei 900°C) von 6,0 Gew.-% und eine Zusammen-

setzung von 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO₃, 15,6 Gew.-% CaO und 66,4 Gew.-% Al₂O₃.

Katalysator 9

- 5 Zusammensetzung 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO₃ und 82 Gew.-% ZrO₂

- 10 Analog Katalysator 6 wurden 1383 g Zirkondioxidträger (BASF; Rüttelgewicht 1126 g/l; BET-Oberfläche 79 m²/g) als 1 bis 2 mm Splitt durch Aufsprühen einer Mischung aus 286 g Ammoniumheptamolybdat in 987 ml Wasser behandelt, getrocknet, calciniert; der erhaltene Splitt durch Aufsprühen einer Mischung aus 282 g einer 15,9 gew.-%igen Cobaltnitratlösung in 19 ml Wasser behandelt, getrocknet und calciniert. Der erhaltene Katalysator hatte ein Litergewicht von 1134 g/Liter, eine BET-Oberfläche von 51,2 m²/g, einen Glühverlust (bei 900°C) von 1,7 Gew.-% und eine Zusammensetzung von 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO₃ und 82 Gew.-% ZrO₂.

Katalysator 10

Zusammensetzung 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO₃, 15,7 Gew.-% MgO und 66,3 Gew.-% Al₂O₃

- 20 Analog Katalysator 6 wurden 750 g Magnesium-Aluminium-Mischoxidträger (BASF; Stränge 4 mm; 81,3 Gew.-% Al₂O₃ und 18,7 Gew.-% MgO) als 1 bis 2 mm Splitt durch Aufsprühen einer Mischung aus 138 g Ammoniumheptamolybdat in 335 ml Wasser behandelt, getrocknet, calciniert; der erhaltene Splitt durch Aufsprühen einer Mischung aus 143 g einer 15,9 gew.-%igen Cobaltnitratlösung in 314 ml Wasser behandelt, getrocknet und calciniert. Der erhaltene Katalysator hatte ein Litergewicht von 752 g/Liter, eine BET-Oberfläche von 179,2 m²/g, einen Glühverlust (bei 900°C) von 5,5 Gew.-% und eine Zusammensetzung von 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO₃, 15,7 Gew.-% MgO und 66,3 Gew.-% Al₂O₃.

Katalysator 11

Zusammensetzung 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO₃ und 82 Gew.-% Al₂O₃

- 35 Analog Katalysator 6 wurden 915 g eines 8h bei 975°C calcinierten Aluminiumoxids (Firma SASOL) in Form von Kugeln mit einem Durchmesser von 1 mm durch Aufsprühen einer Mischung aus 207 g Ammoniumheptamolybdat in 745 ml Wasser behandelt, getrocknet, calciniert; die erhaltenen Kugeln durch Aufsprühen einer Mischung aus 191 g einer 15,9 gew.-%igen Cobaltnitratlösung in 304 ml Wasser behandelt, getrocknet und calciniert. Der erhaltene Katalysator hatte ein Litergewicht von 977 g/Liter, eine BET-Oberfläche von 109 m²/g, einen Glühverlust (bei 900°C) von

1,8 Gew.-% und eine Zusammensetzung von 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO₃ und 82 Gew.-% Al₂O₃.

Katalysator 12

- 5 Zusammensetzung 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO₃ und 82 Gew.-% Al₂O₃

- 10 Analog Katalysator 6 wurden 700 g eines 8h bei 975°C calcinierten Aluminiumoxids (Firma SASOL) in Form von Kugeln mit einem Durchmesser von 1,8 mm durch Aufsprühen einer Mischung aus 158 g Ammoniumheptamolybdat in 570 ml Wasser behandelt, getrocknet, calciniert; die erhaltenen Kugeln durch Aufsprühen einer Mischung aus 141 g einer 15,9 gew.-%igen Cobaltnitratlösung in 354 ml Wasser behandelt, getrocknet und calciniert. Der erhaltene Katalysator hatte ein Litergewicht von 771 g/Liter, eine BET-Oberfläche von 99 m²/g, einen Glühverlust (bei 900°C) von 3,4 Gew.-% und eine Zusammensetzung von 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO₃ und 82 Gew.-% Al₂O₃.

Katalysator 13

Zusammensetzung 3,3 Gew.-% CoO, 14 Gew.-% MoO₃ und 82,7 Gew.-% Al₂O₃

- 20 Analog Katalysator 2 wurden 1581 g Aluminiumoxid (PURALOX® SCCa 5/150 der Firma SASOL), 353 g Ammoniumheptamolybdat, 55 ml Ameisensäure (85 %) in 365 ml Wasser und zusätzlich 750 ml Wasser umgesetzt, bei einem Vordruck von 200 bar extrudiert, getrocknet, calciniert; die erhaltenen Stränge durch Aufsprühen einer Mischung aus 233 g einer 15,9 gew.-%igen Cobaltnitratlösung in 448 ml Wasser behandelt, getrocknet und calciniert. Die erhaltenen Stränge hatten ein Litergewicht von 705 g/Liter, eine Schnitthärte von 2,65 N, eine BET-Oberfläche von 167 m²/g, einen Glühverlust (bei 900°C) von 2,8 Gew.-% und eine Zusammensetzung von 3,3 Gew.-% CoO, 14 Gew.-% MoO₃ und 82,7 Gew.-% Al₂O₃. Der Herstellweg wird 6 x wiederholt.

- 30 7420 g dieser Stränge wurden zu Splitt von 0,3 - 0,7 mm zermahlen, mit 222,6 g Graphit gemischt und zu Tabletten mit einem Durchmesser von 1,5 mm und einer Höhe von 2,5 mm verformt. Die Tabletten hatten eine Seitendruckfestigkeit von 40 N, ein Rüttelgewicht von 906 g/l, eine Oberfläche von 236 m²/g und einen Glühverlust (bei 900°C) von 5,8 Gew.-%.
- 35

Katalysator 14

Zusammensetzung 3,3 Gew.-% CoO, 14 Gew.-% MoO₃ und 82,7 Gew.-% Al₂O₃

5 Zu 250 kg Aluminiumoxid (Pural® SB der Firma SASOL) wurden mit 150 Liter Wasser, das 5 kg Ameisensäure enthält, gegeben. Nach Bildung einer zähen Paste wurden 90 kg der phosphorsauren Molybdänlösung, hergestellt durch Umsetzung von 600 kg Molybdäntrioxid (Reinheit von 90 %; Pulver) in 200 kg ortho-Phosphorsäure und 1500 Liter Wasser 3 h bei 100°C und 24 h bei 40°C und Filtrieren, 2 h verknetet, zu 1,7 mm Rundsträngen extrudiert, bei 120 bis 150°C getrocknet und bei 550°C
10 calciniert.

200 kg des so hergestellten Trägers wurden mit einer überstehenden 6 gew.-%igen Kobaltnitratlösung 2 h getränkt, 7 h bei 120°C getrocknet und 3 h bei 450°C calciniert. Der erhaltene Katalysator hatte ein Litergewicht von 610 g/l, eine Schnitthärte von 5,3 N, einen Glühverlust (bei 900°C) von 6,39 Gew.-% und eine Zusammensetzung von 3,3 Gew.-% CoO, 14 Gew.-% MoO₃ und 82,7 Gew.-% Al₂O₃.

Katalysator 15

Zusammensetzung 3,3 Gew.-% CoO, 14 Gew.-% MoO₃ und 82,7 Gew.-% Al₂O₃

Die Herstellung erfolgte analog Katalysator 14. Zusätzlich wurde 2 h bei 500°C nachgetempert. Der erhaltene Katalysator hatte ein Litergewicht von 613 g/l, eine Schnitthärte von 5,1 N, einen Glühverlust (bei 900 °C) von 5,5 Gew.-% und eine Zusammensetzung von 3,3 Gew.-% CoO, 14 Gew.-% MoO₃ und 82,7 Gew.-% Al₂O₃.

Katalysator 16

Zusammensetzung 3,3 Gew.-% CoO, 14 Gew.-% MoO₃ und 82,7 Gew.-% Al₂O₃

Die Herstellung erfolgte analog Katalysator 14. Zusätzlich wurde 2 h bei 600°C nachgetempert. Der erhaltene Katalysator hatte ein Litergewicht von 627 g/l, eine Schnitthärte von 5,1 N, einen Glühverlust (bei 900°C) von 4,6 Gew.-% und eine Zusammensetzung von 3,3 Gew.-% CoO, 14 Gew.-% MoO₃ und 82,7 Gew.-% Al₂O₃.

Katalysator 17

Zusammensetzung 3,3 Gew.-% CoO, 14 Gew.-% MoO₃ und 82,7 Gew.-% Al₂O₃

Die Herstellung erfolgte analog Katalysator 14. Zusätzlich wurde 2 h bei 700°C nachgetempert. Der erhaltene Katalysator hatte ein Litergewicht von 644 g/l, eine Schnitthärte von 4,3 N, einen Glühverlust (bei 900°C) von 4,2 Gew.-% und eine Zusammensetzung von 3,3 Gew.-% CoO, 14 Gew.-% MoO₃ und 82,7 Gew.-% Al₂O₃.

Katalysator 18

Zusammensetzung 7,5 Gew.-% MoO_3 und 92,5 Gew.-% Al_2O_3

- 5 Analog Katalysator 2 wurden 1981 g Aluminiumoxid (PURAL® SB der Firma SASOL), 140 g Ammoniumheptamolybdat, 69 ml Ameisensäure (85 %) in 468 ml Wasser und zusätzlich 500 ml Wasser umgesetzt, bei einem Vordruck von 260 bar extrudiert, getrocknet und calciniert. Die erhaltenen Stränge hatten ein Litergewicht von 735 g/Liter, eine Schnitthärte von 13,5 N, einen Glühverlust (bei 900°C) von 1,4 Gew.-%, eine BET-Oberfläche von 261 m²/g und eine Zusammensetzung von 7,5 Gew.-% MoO_3 und 92,5 Gew.-% Al_2O_3 .

Katalysator 19

Zusammensetzung 24 Gew.-% MoO_3 und 76 Gew.-% Al_2O_3

- 15 Analog Katalysator 2 wurden 1641 g Aluminiumoxid (PURAL® SB der Firma SASOL), 455,1 g Ammoniumheptamolybdat, 57 ml Ameisensäure (85 %) in 379 ml Wasser und zusätzlich 440 ml Wasser umgesetzt, bei einem Vordruck von 240 bar extrudiert, getrocknet und calciniert. Der erhaltene Katalysator hatten Litergewicht von 856 g/Liter, eine Schnitthärte von 12,2 N, einen Glühverlust (bei 900°C) von 9,35 Gew.-%, eine BET-Oberfläche von 252 m²/g und eine Zusammensetzung von 24 Gew.-% MoO_3 und 76 Gew.-% Al_2O_3 .

Katalysator 20

- 25 Zusammensetzung 17 Gew.-% MoO_3 , 5,4 Gew.-% SiO_2 und 77,6 Gew.-% Al_2O_3

- 30 Analog Katalysator 2 wurden 1749 g Silicium-Aluminium-Mischoxid Mischoxid mit einem SiO_2 -Anteil von 5 Gew.-% (SIRAL® 5 der Firma SASOL), 305,4 g Ammoniumheptamolybdat, 61 ml Ameisensäure (85 %) in 404 ml Wasser und zusätzlich 500 ml Wasser umgesetzt, bei einem Vordruck von 171 bar extrudiert, getrocknet und calciniert. Der erhaltene Katalysator hatte ein Litergewicht von 720 g/Liter, eine Schnitthärte von 12,6 N, einen Glühverlust (bei 900°C) von 7,8 Gew.-%, eine BET-Oberfläche von 315 m²/g und eine Zusammensetzung von 17 Gew.-% MoO_3 , 5,4 Gew.-% SiO_2 und 77,6 Gew.-% Al_2O_3 .

Katalysator 21

Zusammensetzung 16 Gew.-% MoO_3 und 84 Gew.-% SiO_2

- 40 Analog Katalysator 6 wurden 1360 g eines Siliziumdioxid-Strangträger (BASF) mit einem Durchmesser von 1,5 mm durch Aufsprühen einer Mischung aus 286 g Ammoniumheptamolybdat in 1075 ml Wasser behandelt, getrocknet, calciniert. Der

erhaltene Katalysator hatte ein Litergewicht von 520 g/Liter, eine Schnitthärte von 7,98 N, eine BET-Oberfläche von 54,1 m²/g, einen Glühverlust (bei 900°C) von 6,1 Gew.-% und eine Zusammensetzung von 16 Gew.-% MoO₃ und 84 Gew.-% SiO₂.

5 Vergleichskatalysatoren

Bei den Vergleichskatalysatoren sind die Herstellvorschriften fehlerhaft. Anbei die verbesserten Herstellvorschriften:

10 Vergleichskatalysator A

Zusammensetzung: 50 Gew.-% CuO; 30 Gew.-% ZnO und 17,5 Gew.-% Al₂O₃ und 2,5 Gew.-% ZrO₂

15 Es wurde eine Mischlösung aus einer salpetersauren Lösung von 150 g Kupfer(II)oxid, einer salpetersauren Lösung von 90 g Zinkoxid, einer salpetersauren Lösung von 286,3 g Aluminiumnitrat-Nonahydrat und einer salpetersauren Lösung von 7,5 g Zirconcarbonat hergestellt. Die Lösung wurde mit Salpetersäure auf einen pH-Wert von ca. 2,5 eingestellt. Zu dieser Lösung wurde eine weitere Lösung bestehend aus einer Mischung aus 2 molarer Natronlauge und 0,3 molarer Natriumcarbonatlösung bei 20 Raumtemperatur und einem pH-Wert von ca. 8,0 zugegeben. Nach Beendigung der Fällung wurde die Lösung auf 50°C erwärmt und dort für 2 h gehalten. Das Fällprodukt wurde gründlich gewaschen, bei 120°C getrocknet und bei 600°C für 4 h calciniert. Man erhielt 300 g des Mischoxids, das unter Zusatz von 1 Gew.-% Graphit zu 25 Tabletten mit 20 mm verdichtet, mechanisch durch ein Sieb <1,6 mm gedrückt, erneut mit 2 Gew.-% Graphit versetzt und zu Tabletten der Dimension 5 x 3 mm (Durchmesser x Höhe) verpresst wurde. Die Seitendruckfestigkeit der Tabletten betrug 101 N.

Vergleichskatalysator B

30 Zusammensetzung: 67 Gew.-% CuO; 26,4 Gew.-% ZnO und 6,6 Gew.-% Al₂O₃

35 Eine Lösung von 320 g Zn(NO₃)₂·6 H₂O und 336,4 g Al(NO₃)₃·9 H₂O in 600 ml Wasser und 2000 ml einer 20 gew.-%igen Sodalösung wurden so zusammengeführt, dass die Fällung unter Rühren bei einer Temperatur von 50°C und einem pH-Wert von 6,7 bis 6,9 erfolgte, 30 Minuten nachgerührt, filtriert, anschließend natrium- und nitratfrei gewaschen, 12 h bei 120°C getrocknet und 2 h bei 350°C calciniert.

40 Das so erhaltene, calcinierte ZnAl-Mischoxid wurde in einer salpetersauren Lösung von Kupfernitrat und Zinknitrat so gelöst, dass man ein Gesamt-Atomverhältnis von Cu:Zn:Al = 65:25:10 erhielt und mit 2000 ml einer 20 gew.-%igen Sodalösung analog der oben beschriebenen Fällprozedur bei 70°C und einem pH-Wert von ca. 6,8

vereinigt, 60 Minuten nachgerührt, filtriert, anschließend natrium- und nitratfrei gewaschen, 16 h bei 120°C getrocknet und 4 h bei 300°C calciniert.

- 5 Man erhielt 320 g des Mischoxids, das analog Vergleichskatalysator A zu Tabletten mit einer Druckfestigkeit von 80 N verarbeitet wurde.

Vergleichskatalysator C

Zusammensetzung: 40 Gew.-% CuO; 40 Gew.-% ZnO und 20 Gew.-% Al₂O₃

- 10 Eine Mischung aus einer salpetersauren Lösung von 120 g Kupfer(II)oxid, einer salpetersauren Lösung (pH = 2,5) von 120 g Zinkoxid und 60 g dispergiertem Aluminiumoxid (Pural® SFC der Firma SASOL) wurde mit einer Lösung von 474 g Natriumcarbonat in 2 Liter demineralisiertem Wasser bei einem pH-Wert von ca. 6,5 und einer Temperatur von 50°C gefällt und ausgewaschen. Danach wurde der Niederschlag bei 120°C getrocknet und für 2 h bei 300°C calciniert. Man erhielt 235 g des Mischoxids, das unter Zusatz von 1 Gew.-% Graphit zu Tabletten mit 20 mm verdichtet, mechanisch durch ein Sieb <1,6 mm gedrückt, erneut mit 2 Gew.-% Graphit versetzt und zu Tabletten der Dimension 5 x 3 mm (Durchmesser x Höhe) verpresst wurde. Die Seitendruckfestigkeit der Tabletten liegt bei 71 N.

20

Beispiele zur Anwendung der Katalysatoren

Reaktionsaufbau und Detektion

- 25 Ein beheizbarer Rohrreaktor mit einem Durchmesser von 10 mm wurde jeweils mit 40 ml einer der zuvor beschriebenen Katalysatoren befüllt und im geraden Durchgang betrieben. Das Austrittsgas wurde einem Gaschromatographen zugeführt. Für den Nachweis von organische Kohlenstoffverbindungen besitzt der GC einen Flammionisations-Detektor und zur selektiven Schwefel-Detektion einen Flamm-Photometrischen-Detektor.

30

- 35 Nach Beendigung des Versuchs, d.h. nach Durchbruch der Schwefelkomponente(n), wurde der Katalysator ausgebaut und der Gehalt an Schwefel mittels Standardverfahren bestimmt (z.B. nach Ehrenberger: „Quantitative Organische Elementaranalyse“, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991, Seite 242 ff).

Anwendungsbeispiel 1

5 Die Katalysatoren der Beispiele 1 bis 21 wurden in dem zuvor beschriebenen Reaktionsaufbau einem Methanstrom ausgesetzt, der 15 ppm Tetrahydrothiophen (THT) enthielt. Die Gasbelastung, also das Volumen an Gas je Volumen an Katalysator betrug 7000 h^{-1} , die Reaktionstemperatur 25°C . Der Versuch wurde abgebrochen, sobald das Austrittsgas mehr als 100 ppb Schwefel enthielt. In Tabelle A sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

10 Anwendungsbeispiel 2

15 Die Katalysatoren der Beispiele 1 bis 21 wurden in dem zuvor beschriebenen Reaktionsaufbau einem Gasstrom, besteht aus 60 Vol.-% Methan und 40 % Propan, ausgesetzt, der 15 ppm Tetrahydrothiophen (THT) und zusätzlich 2.000 ppm Toluol enthielt. Die Gasbelastung, also das Volumen an Gas je Volumen an Katalysator betrug 7.000 h^{-1} , die Reaktionstemperatur 25°C . Der Versuch wurde abgebrochen, sobald das Austrittsgas mehr als 100 ppb Schwefel enthielt. In Tabelle A sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle A

	Anwendungsbeispiel 1 [g THT / l _{Kat}]	Anwendungsbeispiel 2 [g THT / l _{Kat}]
Katalysator 1	16,1	15,8
Katalysator 2	25,3	24,7
Katalysator 3	17,4	17,0
Katalysator 4	19,0	18,2
Katalysator 5	18,4	18,5
Katalysator 6	14,6	14,4
Katalysator 7	23,2	23,0
Katalysator 8	20,8	21,0
Katalysator 9	19,1	18,6
Katalysator 10	17,5	17,3
Katalysator 11	21,0	20,7
Katalysator 12	22,6	21,6
Katalysator 13	21,2	20,6
Katalysator 14	22,9	22,1
Katalysator 15	20,4	19,8
Katalysator 16	17,0	17,0
Katalysator 17	10,2	10,2
Katalysator 18	13,9	13,5
Katalysator 19	20,7	20,7
Katalysator 20	20,3	20,5
Katalysator 21	21,9	22,0

5 Anwendungsbeispiel 3

Die Katalysatoren der Beispiele 1 bis 21 wurden in dem zuvor beschriebenen Reaktionsaufbau einem Gasstrom, bestehend aus Erdgas (das im vorliegenden Fall im Wesentlichen 9,27 Vol.-% Stickstoff, 1,64 Vol.-% Kohlendioxid, 84,5 Vol.-% Methan, 3,46 Vol.-% Ethan, 0,579 Vol.-% Propan und ca. 12000 ppm sonstige C₂- bis C₈-Kohlenwasserstoffe enthält), ausgesetzt, das 15 ppm tert-butyl-Mercaptan und 15 ppm Tetrahydrothiophen enthielt. Die Gasbelastung, also das Volumen an Gas je Volumen an Katalysator betrug 7000 h⁻¹, die Reaktionstemperatur 25°C. Der Versuch wurde abgebrochen, sobald das Austrittsgas mehr als 200 ppb Schwefel enthielt. In Tabelle B sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle B

Aufnahme an schwefelhaltigen Verbindungen [g / Liter Katalysator]	
Katalysator 1	16,3
Katalysator 2	25,5
Katalysator 3	17,0
Katalysator 4	18,3
Katalysator 5	17,9
Katalysator 6	14,0
Katalysator 7	21,7
Katalysator 8	19,9
Katalysator 9	17,0
Katalysator 10	17,2
Katalysator 11	20,2
Katalysator 12	18,4
Katalysator 13	19,5
Katalysator 14	22,1
Katalysator 15	19,9
Katalysator 16	16,8
Katalysator 17	10,1
Katalysator 18	13,6
Katalysator 19	20,8
Katalysator 20	18,4
Katalysator 21	22,2

5

Vergleichsbeispiel 1

Analog Beispiel 1 wurden die Vergleichskatalysatoren A bis C untersucht. Die THT-Adsorptionskapazität dieser Katalysatoren ist in Tabelle C zusammengestellt:

10

Tabelle C

	Adsorptionskapazität [g THT / Liter Katalysator]
Vergleichskatalysator A	2,2
Vergleichskatalysator B	1,9
Vergleichskatalysator C	2,8

Vergleichsbeispiel 2

Analog Anwendungsbeispiel 3 wurde kommerzielle Aktivkohle (C38/4, Artikel 2722 der Firma CarboTech, Essen) untersucht.

5 Die THT-Adsorptionskapazität dieser Aktivkohle betrug 1,3 g THT pro Liter Aktivkohle

Vergleichsbeispiel 3

10 Analog Anwendungsbeispiel 3 wurde kommerzielle Aktivkohle (Norit® RB4 der Firma Norit; mit 0,13 ml/g Porenvolumen; 1292 m²/g Oberfläche) als 1 bis 2 mm Splitt untersucht.

Die THT-Adsorptionskapazität dieser Aktivkohle betrug 1,1 g THT pro Liter Aktivkohle.

15 Vergleichsbeispiel 4

Analog Anwendungsbeispiel 3 wurde kommerzielle Aktivkohle (Desorex® K der Firma Lurgi; mit 0,55 ml/g Porenvolumen; 1494 m²/g Oberfläche) als 1 bis 2 mm Splitt untersucht.

20

Die THT-Adsorptionskapazität dieser Aktivkohle betrug 0,6 g THT pro Liter Aktivkohle.

Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen

Zusammenfassung

5

Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen, indem man molybdänhaltige Katalysatoren bei Temperaturen von (-50) bis 150°C und einem Druck von 0,1 bis 10 bar einsetzt.

10

15

20

25